

<b>TRANSMITTAL LETTER</b> <b>(General - Patent Pending)</b>	Docket No. <b>2724</b>
--	---------------------------

In Re Application Of: **WOLFF, S., ET AL**

Serial No. <b>10/643,539</b>	Filing Date <b>08/19/2003</b>	Examiner	Group Art Unit
---------------------------------	----------------------------------	----------	----------------

Title: **LEAD FREE AND PREFERABLY ARSENIC-FREE OPTICAL CROWN GLASS**

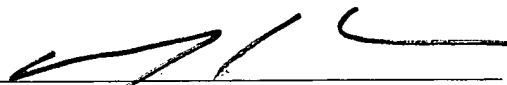
TO THE COMMISSIONER FOR PATENTS:

Transmitted herewith is:


**CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT 012 39 572.1**

in the above identified application.

- ☒ No additional fee is required.
- ☐ A check in the amount of \_\_\_\_\_ is attached.
- ☐ The Director is hereby authorized to charge and credit Deposit Account No. \_\_\_\_\_ as described below.
  - ☐ Charge the amount of \_\_\_\_\_
  - ☐ Credit any overpayment.
  - ☐ Charge any additional fee required.

  
\_\_\_\_\_  
*Signature*

Dated: **DEC. 17, 2003**

I certify that this document and fee is being deposited on <b>DEC. 17, 2003</b> with the U.S. Postal Service as first class mail under 37 C.F.R. 1.8 and is addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.	
 <i>Signature of Person Mailing Correspondence</i>	
<b>MICHAEL J. STRIKER</b> <i>Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence</i>	

CC:



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 39 572.1

**Anmeldetag:** 23. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** SCHOTT GLAS,  
Mainz/DE

**Bezeichnung:** Blei- und vorzugsweise Arsen-freie optische  
Schwerkrongläser

**IPC:** C 03 C 3/16

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 07. August 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Klostermeyer

Titel: Blei- und vorzugsweise Arsen-freie optische Schwerkrongläser  
Unsere Akte: P 1902  
Aktenzeichen:

### **Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Blei- und vorzugsweise Arsen-freies optisches Schwerkronglas, die Verwendung eines solchen Glases für die Bereiche Abbildung, Projektion, Telekommunikation, Optische Nachrichtentechnik und Lasertechnologie, sowie optische Elemente bzw. Preformen solcher optischen Elemente.

In den letzten Jahren geht der Markttrend bei sowohl optischen als auch optoelektronischen Technologien (Applikationsbereiche Abbildung, Projektion, Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik und Lasertechnologie) verstärkt in Richtung Miniaturisierung. Dies ist an den immer kleiner werdenden Endprodukten erkennbar und erfordert natürlich eine zunehmende Miniaturisierung der einzelnen Bauteile und Komponenten solcher Endprodukte. Für die Produzenten optischer Gläser ist diese Entwicklung trotz steigender Stückzahlen der Endprodukte mit einem deutlichen Absinken der nachgefragten Volumina an Rohglas verbunden. Gleichzeitig ergibt sich ein zunehmender Preisdruck von Seiten der Nachverarbeiter auf die Glashersteller, da bei der Herstellung solcher kleineren Komponenten aus Block- und/oder Barrenglas prozentual auf das Produkt bezogen deutlich mehr Ausschuss anfällt und die Bearbeitung solcher Kleinstteile einen höheren Aufwand als bei größeren Bauteilen erfordert.

Anstelle des bisher üblichen Heraustrennens von optischen Komponenten aus Block- oder Barrenglas, gewinnen daher in jüngerer Zeit Herstellungsverfahren an Bedeutung, bei welchen direkt im Anschluss an die Glasschmelze möglichst endkonturnahe Preforms bzw. Vorformlinge erhalten werden können. Beispielsweise steigen die Anfragen der Nachverarbeiter nach blankgepressten Kleinkomponenten oder auch deren Vorstufen, d.h. endgeometrienahen

Vorformen bzw. Preforms für das Wiederverpressen, sogenannte „Precision Gobs“. Unter „Precision Gobs“ werden in der Regel vorzugsweise vollständig feuerpolierte, halbfrei- oder freigeformte Glasportionen verstanden, die über verschiedene Herstellungsverfahren zugänglich sind.

Eine Produktionsmethode für Precision Gobs ist das Perlensprüh-Verfahren. Dabei werden durch ein Sprühverfahren aus der Glasschmelze heraus Glasperlen mit einer gewissen Größenverteilung hergestellt. Die gewünschte(n) Größenfraktion(en) wird/werden beispielsweise durch Siebung abgetrennt. Die Restfraktion braucht nicht verworfen zu werden, sondern kann als hochreine, besonders gut wiederaufschmelzende Scherben recycled werden. Durch dieses technisch und personell sehr einfach durchführbare Verfahren, bei dem eine gezielte Portionierung des Glasstrangs nicht erforderlich ist, können innerhalb kurzer Zeit große Stückzahlen realisiert werden.

Vorteilhafter ist jedoch das in der Wertschöpfungskette höher stehende endgeometrienähe Direktpressen, das sogenannte Blankpressen. Durch dieses Verfahren kann den kleineren Glasschmelzvolumina (verteilt auf eine große Stückzahl kleiner Materialstücke) durch geringe Rüstzeiten flexibel entgegengekommen werden. Im Vergleich zum Gob-Sprühen kann jedoch aufgrund der geringeren Takt- bzw. Stückzahl und bei den kleinen Geometrien die Wertschöpfung nicht aus dem Materialwert alleine stammen. Die Produkte müssen die Presse daher in einem Zustand verlassen, der „fertig zum System-Einbau“ ist, d.h. man muss auf eine aufwendige Nachrichtung, Kühlung und/oder Kaltnachverarbeitung verzichten können. Die für ein solches Pressverfahren müssen aufgrund der hohen geforderten Geometriegenauigkeiten Präzisionsgeräte mit hochwertigen und somit teuren Formenmaterialien herangezogen werden. In die Rentabilität der hergestellten Produkte und/oder Materialien gehen dabei die Standzeiten der solcher Formen massiv ein. Ein äußerst wichtiger Faktor für eine hohe Standzeit ist eine möglichst geringe Betriebs-

temperatur, welche jedoch nur soweit gesenkt werden kann, dass die Viskosität der zu verpressenden Materialien für den Pressvorgang noch ausreichend ist. Es ergibt sich also eine direkte Kausalitätskette zwischen der Verarbeitungstemperatur und damit der Transformationstemperatur  $T_g$  eines zu verarbeitenden Glases und der Rentabilität eines solchen Pressvorgangs: Je geringer die Transformationstemperatur des Glases ist, um so höher sind die Formenstandzeiten und um so größer ist die Gewinnspanne. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich das Erfordernis nach sogenannten „Low- $T_g$ -Gläsern“, also Gläsern mit geringen Schmelz- und Transformationspunkten, d.h. Gläsern, die bei möglichst geringen Temperaturen eine zur Verarbeitung ausreichende Viskosität aufweisen.

Als weiterer Wunsch aus Sicht der Verfahrenstechnik der Schmelze wird neuerdings verstärkt der Bedarf nach „kurzen“ Gläsern gemeldet, also nach Gläsern, deren Viskosität stark mit einer relativ geringen Änderung der Temperatur variiert. Dieses Verhalten hat im Schmelzprozess den Vorteil, dass die Heißformgebungszeiten, d.h. die Formschlusszeiten gesenkt werden können. Dadurch wird zum einen der Durchsatz erhöht, d.h. die Taktzeit reduziert. Zum anderen wird auch hierdurch das Formenmaterial geschont, was sich, wie vorstehend beschrieben, ebenfalls positiv auf die Gesamtproduktionskosten niederschlägt. Solche kurzen Gläser weisen den weiteren Vorteil auf, dass durch die schnellere Abkühlung als bei entsprechend längeren Gläsern auch Gläser mit stärkerer Kristallisationsneigung verarbeitet werden können. Eine Vorkeimung, welche in nachfolgenden Sekundärheißformgebungsschritten problematisch sein könnte, wird dadurch vermieden. Dies eröffnet die Möglichkeit, solche Gläser auch zu Fasern verziehen zu können.

Im Stand der Technik werden zwar bereits Gläser mit ähnlicher optischer Lage oder vergleichbarer chemischer Zusammensetzung beschrieben, jedoch weisen diese Gläser erhebliche Nachteile auf.

EP 0 566 866 (Corning) betrifft ophthalmische Zink-Phosphat-Gläser mit einem obligatorischen Zusatz von  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  von in Summe mindestens 4 Gew.-%. Diese beiden äußerst kostspieligen Komponenten werden dort zum Ionenaustausch benötigt. Daneben erschweren sie jedoch das Schmelzverfahren aufgrund der Redoxempfindlichkeit von Ag ( $\text{Ag(I)}$  zu  $\text{Ag(0)}$ ) und der erheblichen Toxizität von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  außerordentlich.

US 5,021,366 (Corning) beschreibt ophthalmische Zink-Phosphat-Gläser mit einem obligatorischem  $\text{Li}_2\text{O}$ -Anteil von mindestens 1 Gew.-%, der dort zur Einstellung der speziellen optischen Lage benötigt wird. Die Zugabe von  $\text{Li}_2\text{O}$  ist jedoch nachteilig, da diese Komponente teurer ist und die Kristallisationsneigung erhöht.

EP 0 494 358 (Corning) betrifft niedrigschmelzende technische Zink-Phosphatgläser. Jedoch enthalten diese Gläser auch einen Anteil an Chlor, welcher per Analyse nachweisbar ist und sich verschlechternd auf die optische innere Qualität der Gläser auswirkt.

Die in JP 11-268927 (Hoya) offenbarten Gläser enthalten das stark farbgebende und damit für klassisch optische Applikationen/Gläser streng verbotene  $\text{CuO}$  als obligatorische Komponente in einem Anteil von bis zu 10 Gew.-%. Ein solcher obligatorischer  $\text{CuO}$ -Anteil (bis 12 Gew.-%) ist auch in JP 09 100 136 (Hoya) beschrieben.

Die in JP 63-021240 offenbarten Glastypeen stellen mit ihrem obligatorischen  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -Gehalt (bis 33 Gew.-%) aktive Lasergläser dar. Eine solche Aktivität verbietet sich bei klassisch optischen Anwendungen aufgrund der zu erwartenden, unerwünschten Strahlmodulation.

Bei den in US 4,871,230 (Hoya) beschriebenen Gläsern handelt es sich nicht um Zink-Phosphat-Gläser, sondern um Alumino-Phosphat-Typen, deren Viskositäts-Temperatur-Verhalten nicht mit denen von Zink-Phosphat-Gläsern zu vergleichen ist. Sie schmelzen allgemein deutlich höher und können daher nicht als Low-Tg-Gläser bezeichnet werden. Ferner kann auch bei Zugabe von  $\text{La}_2\text{O}_3$  zu derartigen Gläsern für Precision Gobs bzw. Mouldings nicht die erforderliche Kürze erreicht werden.

JP 61-040839 (Ohara) beschreibt ein extrem schlierenfreies optisches Glas, wobei diese Eigenschaft jedoch unter anderem durch den obligatorischen und außergewöhnlich hohen Läutermittelanteil ( $\text{Sb}_2\text{O}_3 \geq 1$  Gew.-%) sichergestellt werden muss. Für die genannten modernen optische Applikationsbereiche verbietet sich jedoch ein derartiger hoher  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Zusatz aufgrund der zu erwartenden Transmissionsverschlechterung durch die intrinsische Absorption dieser Komponente.

Somit bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein optisches Glas bereitzustellen, mit welchem auch (aufgrund ökologischer Erwägungen) ohne eine Verwendung von  $\text{PbO}$  und möglichst auch ohne  $\text{As}_2\text{O}_3$ , die gewünschten optischen Eigenschaften ( $n_d/v_d$ ) bei gleichzeitig sehr geringen Transformationstemperaturen ermöglicht werden. Diese Gläser sollen für die Applikationsbereiche Abbildung, Projektion, Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik und/oder Lasertechnologie geeignet sein, einen Brechwert  $n_d$  von  $1,55 \leq n_d \leq 1,60$ , eine Abbé-Zahl  $v_d$  von  $54 \leq v_d \leq 63$  und eine möglichst geringe Transformationstemperatur  $T_g \leq 500^\circ\text{C}$  aufweisen. Ferner sollen sie gut zu schmelzen und zu verarbeiten sein, sowie eine ausreichende Kristallisationsstabilität besitzen, die eine Fertigung in kontinuierlich geführten Aggregaten möglich machen. Wünschenswert ist ferner ein möglichst kurzes Glas.

Die vorstehende Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen beschriebenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gelöst.

Insbesondere wird ein Blei- und vorzugsweise Arsen-freies optisches Glas mit einem Brechwert  $n_d$  von  $1,55 \leq n_d \leq 1,60$ , einer Abbé-Zahl  $v_d$  von  $54 \leq v_d \leq 63$  und einer Transformationstemperatur  $T_g \leq 500$  bereitgestellt, welches die folgende Zusammensetzung umfasst (in Gew.-% auf Oxidbasis):

$P_2O_5$	43	-	56
$ZnO$	21	-	36
$Al_2O_3$	0	-	6
$Na_2O$	0	-	16
$K_2O$	0	-	8
$\Sigma M_2O$		$\leq$	16
$MgO$	0	-	5
$CaO$	0	-	5
$BaO$	3	-	14
$B_2O_3$	0	-	8
$La_2O_3$	0	-	7

Die erfindungsgemäßen Gläser haben mit bekannten optischen Gläsern ähnlicher Glasfamilien die optische Lage, wie die Abbé-Zahl und den Brechwert, gemeinsam. Sie zeichnen sich jedoch durch eine gute Schmelz- und Verarbeitbarkeit, geringe Produktionskosten durch reduzierte Verarbeitungskosten, sowie durch eine gute Umweltverträglichkeit aus.

Insbesondere sind diese Gläser zum endkonturennahen Verarbeiten, wie beispielsweise über einen Blankpressvorgang geeignet. In diesem Zusammenhang wurde das Viskositätstemperaturprofil und Verarbeitungstemperatur der erfindungsgemäßen Gläser vorzugsweise so eingestellt, dass eine solche



endgeometrienähe Heißformgebung auch mit empfindlichen Präzisionsmaschinen möglich ist.

Zudem ermöglicht die Kombination von Kristallisationsstabilität und Viskositätstemperaturprofil der erfindungsgemäßen Gläser eine nahezu problemlose thermische (Weiter-)Behandlung (Pressen, bzw. Wiederverpressen) der Gläser oder Preformen aus diesen Gläsern.

Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Gläser einen Brechwert  $n_d$  von  $1,55 \leq n_d \leq 1,60$ , vorzugsweise  $1,56 \leq n_d \leq 1,59$ , eine Abbé-Zahl  $v_d$  von  $54 \leq v_d \leq 63$ , vorzugsweise  $55 \leq v_d \leq 62$ , und eine Transformationstemperatur  $T_g \leq 500^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $T_g \leq 450^\circ\text{C}$  und am meisten bevorzugt  $T_g \leq 400^\circ\text{C}$ , auf.

Unter der „inneren Qualität“ eines Glases wird erfindungsgemäß verstanden, dass das Glas einen möglichst geringen Anteil an Blasen und/oder Schlieren und/oder ähnlichen Fehlern enthält, bzw. vorzugsweise frei von diesen ist.

Im folgenden bedeutet der Ausdruck „X-frei“ bzw. „frei von einer Komponente X“, dass das Glas diese Komponente X im wesentlichen nicht enthält, d.h. dass eine solche Komponente höchstens als Verunreinigung in dem Glas vorliegt, jedoch der Glaszusammensetzung nicht als einzelne Komponente zugegeben wird. X steht dabei für eine beliebige Komponente, wie beispielsweise  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Das Grundglassystem des erfindungsgemäßen Glases ist das Zink-Phosphat-System, welches intrinsisch eine gute Basis für die angestrebten Eigenschaften besitzt.

Im folgenden sind alle Anteilsangaben der Glaskomponenten in Gew.-% und auf Oxidbasis angegeben, wenn es nicht anders beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße Glas weist einen hohen Phosphatanteil von mindestens 43 Gew.-%, bevorzugt mindestens 44 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 46 Gew.-%, am meisten bevorzugt mindestens 48 Gew.-%, auf und ist daher ein gutschmelzendes Low-Tg-Glas. Eine Reduzierung des Phosphatgehaltes unter 43 Gew.-% würde zu Gläsern führen, die nicht mehr das Prädikat „Low-Tg-Glas“ für sich beanspruchen könnten. Der Phosphatanteil beträgt höchstens 56 Gew.-%, bevorzugt höchstens 55 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 53 Gew.-%, am meisten bevorzugt höchstens 51 Gew.-%. Eine weitere Erhöhung über 56 Gew.-% hinaus würde den Brechwert zu sehr erniedrigen. Ferner wird das Phosphat, wie nachstehend näher erläutert wird, vorzugsweise als komplexes Phosphat zugegeben. Bei einem Gehalt von über 56 Gew.-% Phosphat geht jedoch der Anteil komplexer Phosphate zugunsten des freien  $P_2O_5$  zurück, was zu einer Unbeherrschbarkeit im Schmelzverhalten und deutlich erhöhten Verdampfungs- und Verstaubungseffekten, einhergehend mit einer verschlechterten inneren Qualität, führen kann. Zusätzlich stellt ein erhöhter Anteil an freiem, d.h. nicht komplexen Phosphat erhöhte Anforderungen an die Sicherheitstechnik des Produktionsbetriebes, wodurch sich die Herstellungskosten erhöhen.

Das erfindungsgemäße Glas weist weiter einen relativ hohen Zinkoxidzusatz von mindestens 21 Gew.-%, bevorzugt 22 Gew.-%, besonders bevorzugt 24 Gew.-%, am meisten bevorzugt mindestens 25 Gew.-%, auf. Im Vergleich mit Aluminium- oder Bariumphosphaten zeigt das erfindungsgemäße Zinkphosphatglas das gewünschte Viskositäts-Temperatur-Verhalten, d.h. das Glas ist ausreichen „kurz“ genug. Der hohe Zinkzusatz bietet zudem den Vorteil, die großen, zur Einstellung eines geringen Tg benötigten Mengen an Phosphat in komplexer Form als Zinkphosphat einzuführen. Dadurch verbessert sich Verarbeitbarkeit der Glaszusammensetzung erheblich: Die Verdampfungs- und Verstaubungsneigung des Gemenges sinken drastisch ab und es werden

deutlich verbesserte Homogenitäten der Glasschmelze erreicht, die sich besonders in der Qualität und Homogenität der optischen Daten des entstehenden Glases widerspiegelt, aber auch generell in der verbesserten inneren Qualität hinsichtlich beispielsweise Blasen und/oder Schlieren des aufgrund seiner Kürze ansonsten recht schlierenanfälligen hochphosphathaltigen Materials. Würde der Zinkoxidanteil unter 21 Gew.-% reduziert, kämen die regulierenden Eigenschaften bezüglich der Kürze der Gläser nicht mehr ausreichend zum Tragen, zudem würde so der über Zinkphosphat als komplexes Substrat einzuführende Phosphatanteil sinken, was zu den oben diskutierten Beeinträchtigungen der inneren Qualität des entstehenden Glases führen würde. Das erfindungsgemäße Glas enthält höchstens 36 Gew.-%, bevorzugt höchstens 32 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 31 Gew.-%, am meisten bevorzugt höchstens 29 Gew.-% Zinkoxid.

Zur flexiblen Regulierung des Viskositätstemperaturverhaltens und weiterer Bindung von Phosphatäquivalenten werden dem erfindungsgemäßen Glas mindestens 3 Gew.-%, bevorzugt mindestens 4 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 4 Gew.-%, am meisten bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, BaO zugesetzt. Der Anteil an BaO im erfindungsgemäßen Glas beträgt höchstens 14 Gew.-%, bevorzugt höchstens 13 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 11 Gew.-% und am meisten bevorzugt höchstens 10 Gew.-%.

BaO ist im erfindungsgemäßen Glas gegebenenfalls teilweise ersetzbar durch die Erdalkalioxide MgO und/oder CaO, wobei jede einzelne dieser Komponenten in einem Anteil von höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 4 Gew.-%, am meisten bevorzugt höchstens 3,5 Gew.-%, enthalten ist. In Summe sind diese Komponenten jedoch vorzugsweise in einem Anteil von höchstens 8 Gew.-%, mehr bevorzugt von höchstens 5 Gew.-%, am meisten bevorzugt von höchstens 3,4 Gew.-%, enthalten.

Die Summe an BaO, MgO und/oder CaO beträgt vorzugsweise höchstens 15 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 13 Gew.-% und am meisten bevorzugt höchstens 11 Gew.-%.

Gemäß bestimmter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann das erfindungsgemäße Glas zur Feinregulierung und Phosphatäquivalentbindung gegebenenfalls  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einem Anteil von mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1 Gew.-% enthalten. Der Anteil von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist jedoch auf höchstens 6 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 3 Gew.-% und am meisten bevorzugt höchstens 2,5 Gew.-%, beschränkt. Die angegebene Obergrenze von 6 Gew.-% sollte nicht überschritten werden, da sonst die Kürze des Glases aufgrund der netzwerkbildenden Eigenschaften des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verloren geht.

Das erfindungsgemäße Glas enthält gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung  $\text{La}_2\text{O}_3$  in einem Anteil von mindestens 0,5 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 0,7 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 1,0 Gew.-%. Der Einsatz dieser Komponente im erfindungsgemäßen Glas sollte jedoch auf einen Gehalt von höchstens 7 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 4 Gew.-%, am meisten bevorzugt höchstens 3,5 Gew.-% beschränkt bleiben. Ein Anteil über 5 Gew.-% wirkt sich ebenfalls negativ auf die Kürze des Glases aus. Zudem würde ein höherer  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Anteil außerdem die optische Lage in unerwünschter Weise zu höheren Brechwerten hin verschieben und die Entglasungsneigung, d.h. die Kristallisationsneigung, erhöhen, da  $\text{La}_2\text{O}_3$  nicht unbegrenzt in der Zink-Phosphat-Matrix löslich ist.

Das erfindungsgemäße Glas enthält ferner weiterhin vorzugsweise  $\text{Na}_2\text{O}$  in einem Anteil von mindestens 0,5 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, noch bevorzugter mindestens 6 Gew.-%, am meisten bevorzugt mindes-

tens 7 Gew.-%. Alkalimetalloxid-freie, insbesondere  $\text{Na}_2\text{O}$ -freie Gläser können zu einem verschlechterten Aufschmelzverhalten und einem Ansteigen des Brechwerts führen. Ferner kann es zu einer Störung des Zink-Phosphat-Gefüges kommen, wodurch sich die chemische Resistenz des Glases verschlechtern kann. Der Zusatz von Alkalimetalloxiden, insbesondere  $\text{Na}_2\text{O}$ , ist daher erfindungsgemäß bevorzugt. Die Zugabe von Alkalimetalloxiden dient der Optimierung des Aufschmelzverhaltens, d.h. sie wirken als Flussmittel.  $\text{Na}_2\text{O}$  sollte in einem Anteil von höchstens 16 Gew.-%, bevorzugt höchstens 15 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 13 Gew.-%, am meisten bevorzugt höchstens 12 Gew.-%, zugegeben werden.

Dabei kann  $\text{Na}_2\text{O}$  gegebenenfalls durch höchstens 8 Gew.-%, bevorzugt höchstens 6 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 4 Gew.-%, anderer Alkalimetalloxide  $\text{M}_2\text{O}$  ersetzt werden, wobei die Summe an  $\text{M}_2\text{O}$  16 Gew.-%, bevorzugt 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 13 Gew.-%, am meisten bevorzugt 12 Gew.-%, nicht überschreiten sollte. Durch einen Anteil über 16 Gew.-% kann sich die chemische Beständigkeit des Glases verschlechtern. Als weiteres Alkalimetalloxid ist dabei Kaliumoxid bevorzugt.  $\text{Li}_2\text{O}$  ist als teure und die Kristallisationsneigung erhöhende Komponente nicht bevorzugt. Das erfindungsgemäße Glas ist daher vorzugsweise  $\text{Li}_2\text{O}$ -frei.

Die erfindungsgemäßen Gläser können zudem gegebenenfalls  $\text{B}_2\text{O}_3$  in einem Anteil von höchstens 8 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, enthalten. Die stark netzwerkbildenden Eigenschaften von  $\text{B}_2\text{O}_3$  erhöhen die Stabilität der Gläser gegen Kristallisation und/oder die chemische Beständigkeit. Der Anteil sollte jedoch nicht über 8 Gew.-% betragen, da sonst das Glasnetzwerk übermäßig gefestigt wird und sich der Tg und der Schmelzpunkt des Glases in unerwünschter Weise erhöhen. Auch werden die Gläser dann „länger“, was ebenfalls gemäß der vorliegenden Erfindung nicht bevorzugt ist. Besonders

bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Glases sind daher frei von  $B_2O_3$ .

Das erfindungsgemäße Glas ist als optisches Glas vorzugsweise auch frei von färbenden und/oder optisch aktiven Komponenten.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Glas auch frei von Komponenten, welche redoxempfindlich sind, wie beispielsweise Ag, und/oder frei von toxischen bzw. gesundheitsschädlichen Komponenten, wie beispielsweise Tl und As.

Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemäße Glas auch vorzugsweise frei von anderen, in den Ansprüchen nicht genannten Komponenten, d.h. gemäß einer derartigen Ausführungsform besteht das Glas im wesentlichen aus den genannten Komponenten. Der Ausdruck „im wesentlichen bestehen aus“ bedeutet dabei, dass andere Komponenten höchstens als Verunreinigungen vorliegen, jedoch der Glaszusammensetzung nicht als einzelne Komponente beabsichtigt zugegeben werden.

Das erfindungsgemäße Glas kann übliche Läutermittel in geringen Mengen beinhalten. Vorzugsweise beträgt die Summe der zugesetzten Läutermittel höchstens 2,0 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 1,0 Gew.-%, wobei diese Mengen additiv zu den 100 Gew.-% ergebenden Komponenten der übrigen Glaszusammensetzung hinzukommen. Als Läutermittel kann in dem erfindungsgemäßen Glas mindestens eine der folgenden Komponenten enthalten sein (in Gew.-%, additiv zur übrigen Glaszusammensetzung):

$Sb_2O_3$	0	-	1	und / oder
$SnO$	0	-	1	und / oder
$NaCl$	0	-	1	und / oder

- 13 -

$\text{SO}_4^{2-}$	0	-	1	und / oder
$\text{F}^-$	0	-	1	

Die erfindungsgemäßen Gläser können, falls durch die Anwendung erwünscht, mittels einem herkömmlichen Na/Ag- und/oder K/Ag-Ionenaustausch vorgespannt oder brechzahlprofiliert werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Gläser für die Applikationsbereiche Abbildung, Projektion, Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik und/oder Lasertechnologie.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner optische Elemente, welche das erfindungsgemäße Glas umfassen. Optische Elemente können dabei insbesondere Linsen, Prismen und Kompaktbauteile sein. Der Begriff „optisches Element“ umfasst dabei erfindungsgemäß auch Vorformen bzw. Preformen eines solchen optischen Elements, wie beispielsweise Gobs, Precision Gobs und ähnliches.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden durch eine Reihe von Beispielen näher erläutert. Die vorliegende Erfindung ist aber nicht auf die genannten Beispiele beschränkt.

### Beispiele

Die Tabellen 2 und 3 enthalten 13 Ausführungsbeispiele im bevorzugten Zusammensetzungsbereich, sowie 1 Vergleichsbeispiel. Die erfindungsgemäßen Gläser werden folgendermaßen hergestellt:

Die Rohstoffe für die Oxide, bevorzugt die entsprechenden Carbonate, Nitrate und/oder Fluoride, der Phosphatanteil bevorzugt als komplexe Phosphate, werden abgewogen, ein oder mehrere Läutermittel, wie z. B.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , zugegeben und anschließend gut gemischt. Das Glasgemenge wird bei ca.  $1070^\circ\text{C}$  in einem kontinuierlichen Schmelzaggregat eingeschmolzen, danach geläutert ( $1100^\circ\text{C}$ ) und homogenisiert. Bei einer Gusstemperatur von etwa  $800^\circ\text{C}$  kann das Glas gegossen und zu den gewünschten Abmessungen verarbeitet werden. Im großvolumigen, kontinuierlichen Aggregat können die Temperaturen erfahrungsgemäß um ca.  $100^\circ\text{C}$  abgesenkt werden, und das Material kann im endgeometrienahen Direktpressverfahren bei ca.  $650^\circ\text{C}$  verarbeitet werden.

**Tabelle 1:** Schmelzbeispiel für 100 kg berechnetes Glas

Oxid	Gew.-%	Rohstoff	Einwaage (kg)
$\text{P}_2\text{O}_5$	45,0	$\text{P}_2\text{O}_5$	1,89
$\text{ZnO}$	22,0	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	41,50
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,0	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	25,64
$\text{Na}_2\text{O}$	15,0	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	25,62
$\text{CaO}$	1,0	$\text{CaCO}_3$	1,77
$\text{BaO}$	10,0	$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	22,32
$\text{La}_2\text{O}_3$	2,0	$\text{La}_2\text{O}_3$	2,02
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0,3	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0,31
Summe	100,3		121,07

Die Eigenschaften des so erhaltenen Glases sind in der Tabelle 2 als Beispiel 4 angegeben.

Tabelle 2 enthält die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 13 und das Vergleichsbeispiel 1.



Alle erfindungsgemäßen Gläser weisen einen Tg von weniger als 500°C auf, sind kristallisationsstabil und lassen sich gut verarbeiten.

Das Glas des Vergleichsbeispiels enthält einen erfindungsgemäß nicht gewünschten Anteil an Boroxid von 11,5 Gew.-%, welcher sich u.a. in einem hohen Tg über 500°C auswirkt.

Tabelle 2: Schmelzbeispiele (Angaben in Gew.-% auf Oxidbasis)

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
	13248	18649	13289	18755	12729	18725	12533
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	54,8	44,0	54,8	45,0	50,3	51,0	51,4
ZnO	28,8	32,0	34,7	22,0	28,0	31,0	28,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9		1,1	5,0	1,8	3,0	1,9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
Na <sub>2</sub> O	2,6	10,0	0,9	15,0	7,0	7,0	7,0
CaO	1,9	3,0	2,4	1,0	2,0		2,1
BaO	7,7	10,0	5,0	10,0	7,8	4,0	7,5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	1,0	1,1	2,0	3,0	4,0	2,1
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	0,3		0,3			0,3
Summe	100,3	100,3	100,0	100,3	100,0	100,0	100,3
n <sub>d</sub>	1,57076	1,58307	1,57264	1,56280	1,57795	1,57316	1,57562
v <sub>d</sub>	61,43	58,77	60,64	60,02	60,56	60,35	60,79
P <sub>g,F</sub>	0,5433	0,5476	0,5438	0,5464	0,5447	0,5446	0,5449
ΔP <sub>g,F</sub> (10 <sup>-4</sup> )	+28	+26	+20	+36	+28	+23	+34
α <sub>20-300</sub> (10 <sup>-6</sup> * K <sup>-1</sup> )	9,5	13,0	9,4	14,1	11,4	10,7	11,6
T <sub>g</sub> (°C)	391	359	459	375	377	384	394
ρ (g/cm <sup>3</sup> )	3,23	3,40	3,34	3,23	3,30	3,27	3,30

Tabelle 3: Schmelzbeispiele (Angaben in Gew.-% auf Oxidbasis)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Vgl.-Bsp.1
	13362	18694	12860	18695	12628	18724	13872
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	48,4	54,0	48,4	48,0	50,9	52,0	45,5
ZnO	22,1	32,0	27,0	29,0	27,8	26,0	27,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6		1,8		1,9	1,0	2,3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							11,5
Na <sub>2</sub> O	8,2	9,0	7,0	12,0	7,3	8,0	
CaO	1,5		2,0	4,0	2,0	3,0	1,9
BaO	12,0	4,0	10,0	4,0	7,5	8,0	9,0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2	1,0	4,0	3,0	2,6	2,0	2,5
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3		0,3		0,3	0,3	
Summe	100,3	100,0	100,3	100,0	100,3	100,3	100,0
n <sub>d</sub>	1,58215	1,56058	1,58283	1,57085	1,57547	1,57045	1,58992
v <sub>d</sub>	55,70	60,39	60,50	59,69	60,76	61,11	62,25
P <sub>g,F</sub>	0,3590	0,5447	0,5454	0,5467	0,5451	0,5440	0,5390
ΔP <sub>g,F</sub> (10 <sup>-4</sup> )	-19	+24	+34	+33	+35	+30	0
α <sub>20-300</sub> (10 <sup>-6</sup> ·K <sup>-1</sup> )	12,6	12,9	11,8	13,6	11,5	12,2	7,15
T <sub>g</sub> (°C)	377	337	397	347	381	353	515
ρ (g/cm <sup>3</sup> )	3,32	3,18	3,36	3,24	3,28	3,23	3,27

Titel: Blei- und vorzugsweise Arsen-freie optische Schwerkrongläser  
 Unsere Akte: P 1902  
 Aktenzeichen:

### Ansprüche

1. Blei- und vorzugsweise Arsen-freies optisches Glas mit einem Brechwert  $n_d$  von  $1,55 \leq n_d \leq 1,60$ , einer Abbé-Zahl  $v_d$  von  $54 \leq v_d \leq 63$  und einer Transformationstemperatur  $T_g \leq 500$ , dadurch gekennzeichnet, dass das Glas die folgende Zusammensetzung umfasst (in Gew.-% auf Oxidbasis):

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43	-	56
ZnO	21	-	36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	6
Na <sub>2</sub> O	0	-	16
K <sub>2</sub> O	0	-	8
Σ M <sub>2</sub> O		≤	16
MgO	0	-	5
CaO	0	-	5
BaO	3	-	14
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	8
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	7

2. Glas nach Anspruch 1 mit einem Brechwert  $n_d$  von  $1,55 \leq n_d \leq 1,60$ , einer Abbé-Zahl  $v_d$  von  $54 \leq v_d \leq 63$  und einer Transformationstemperatur  $T_g \leq 500$ , welches die folgende Zusammensetzung umfasst (in Gew.-% auf Oxidbasis):

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43	-	56
ZnO	21	-	36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	6
Na <sub>2</sub> O	0,5	-	16

- 2 -

K <sub>2</sub> O	0	-	8
Σ M <sub>2</sub> O		≤	16
MgO	0	-	5
CaO	0	-	5
BaO	3	-	14
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	8
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	-	7

3. Glas nach Anspruch 1 oder 2 mit einem Brechwert von  $1,56 \leq n_d \leq 1,59$ , einer Abbé-Zahl von  $55 \leq v_d \leq 62$  und einer Transformationstemperatur  $T_g \leq 500^\circ\text{C}$ , welches die folgende Zusammensetzung umfasst (in Gew.-% auf Oxidbasis):

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44	-	55
ZnO	22	-	32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	5
Na <sub>2</sub> O	5	-	15
K <sub>2</sub> O	0	-	8
Σ M <sub>2</sub> O		≤	15
MgO	0	-	5
CaO	0	-	5
Σ MgO + CaO		≤	8
BaO	4	-	13
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	8
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	-	5

4. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit einem Brechwert  $n_d$  von  $1,56 \leq n_d \leq 1,59$ , einer Abbé-Zahl  $v_d$  von  $55 \leq v_d \leq 62$  und einer Transformationstemperatur  $T_g \leq 450^\circ\text{C}$ , welches die folgende Zusammensetzung umfasst (in Gew.-% auf Oxidbasis):

- 3 -

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	46	-	53
ZnO	24	-	31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	3
Na <sub>2</sub> O	6	-	13
K <sub>2</sub> O	0	-	6
Σ M <sub>2</sub> O		≤	13
MgO	0	-	4
CaO	0	-	4
Σ MgO + CaO		≤	5
BaO	4	-	11
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	-	4

5. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 4 mit einem Brechwert  $n_d$  von 1,56  $\leq n_d \leq 1,59$ , einer Abbé-Zahl  $v_d$  von  $55 \leq v_d \leq 62$  und einer Transformati-  
onstemperatur  $T_g \leq 400^\circ\text{C}$ , welches die folgende Zusammensetzung um-  
fasst (in Gew.-% auf Oxidbasis):

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	48	-	51
ZnO	25	-	29
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	-	2,5
Na <sub>2</sub> O	7	-	12
K <sub>2</sub> O	0	-	4
Σ M <sub>2</sub> O		≤	12
MgO	0	-	3
CaO	0,5	-	3,5
Σ MgO + CaO		≤	3,5
BaO	5	-	10
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	-	3,5

6. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 5, welches es als Läutermittel mindestens eine der folgenden Komponenten enthält (in Gew.-%):

$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0	-	1	und / oder
$\text{SnO}$	0	-	1	und / oder
$\text{NaCl}$	0	-	1	und / oder
$\text{SO}_4^{2-}$	0	-	1	und / oder
$\text{F}^-$	0	-	1	

7. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 6 für die Bereiche Abbildung, Projektion, Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik und/oder Lasertechnologie.
8. Optisches Element, umfassend ein Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

Titel: Blei- und vorzugsweise Arsen-freie optische Schwerkrongläser  
 Unsere Akte: P 1902  
 Aktenzeichen:

### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung beschreibt blei- und vorzugsweise arsenfreie optische Gläser für die Applikationsbereiche Abbildung, Projektion, Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik und/oder Lasertechnologie mit einem Brechwert von  $1,55 \leq n_d \leq 1,60$ , einer Abbé-Zahl von  $54 \leq v_d \leq 63$  und einer geringen Transformationstemperatur  $T_g \leq 500^\circ\text{C}$ , sowie guter Produzier- und Verarbeitbarkeit und Kristallisationsstabilität, bei gleichzeitiger PbO- und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Freiheit bereitzustellen. Die erfindungsgemäßen Gläser innerhalb des folgenden Zusammensetzungsbereiches (in Gew.-% auf Oxidbasis) erfüllen diese Forderung:

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43	-	56
ZnO	21	-	36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	6
Na <sub>2</sub> O	0	-	16
K <sub>2</sub> O	0	-	8
Σ M <sub>2</sub> O		≤	16
MgO	0	-	5
CaO	0	-	5
BaO	3	-	14
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	8
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	7

Zusätzlich können sie auch übliche Läutermittel beinhalten.